

03500.017842



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:	)	
	:	Examiner: Not Yet Assigned
TORU SATO	)	
	:	Group Art Unit: Not Yet Assigned
Application No.: 10/761,290	)	
	:	
Filed: January 22, 2004	)	
	:	
For: SINTERED BOD AND FILM FORMING )		
METHOD USING THE SAME	:	May 19, 2004

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT (DOCUMENTS)

Sir:

In support of Applicant's claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of the following foreign application:

2003-013584, FILED January 22, 2003

Applicant's undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

Attorney for Applicant

Registration No. 24947

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3800  
Facsimile: (212) 218-2200

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    1 月 2 2 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 1 3 5 8 4  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 1 3 5 8 4 ]

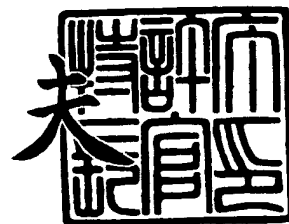
出      願      人                      キヤノン株式会社  
Applicant(s):



2 0 0 4 年    1 月 1 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 225488

【提出日】 平成15年 1月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 14/06

【発明の名称】 焼結体

【請求項の数】 1

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会  
社内

    【氏名】 佐藤 亨

【特許出願人】

    【識別番号】 000001007

    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

    【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

    【識別番号】 100065385

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 山下 穰平

    【電話番号】 03-3431-1831

【選任した代理人】

    【識別番号】 100122921

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 志村 博

    【電話番号】 03-3431-1831

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010700

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0213163

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 焼結体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 9 5 重量%以上のゲルマニウムとタングステンを含むことを特徴とする焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は焼結体に係わり、特にゲルマニウムとタングステンの混合物焼結体に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

電子放出素子を使用した平面ディスプレイでは、特許文献 1 に示されるように、その内部を高真空に保持するために、スペーサあるいはリブと呼ばれる耐大気圧構造支持体であるスペーサが用いられる。

【0 0 0 3】

図 1 4 は多数の電子放出素子を使用した画像形成装置の断面模式図である。1 0 1 はリアプレート、1 0 2 は側壁、1 0 3 はフェースプレートであり、リアプレート、側壁 1 0 2、フェースプレート 1 0 3 で気密容器が形成される。気密容器の耐大気圧構造支持体であるスペーサ 1 0 7 b は低抵抗膜 1 1 0 が設けられ、導電性フリット 1 0 8 により配線 1 0 9 と接続される。

【0 0 0 4】

電子放出素子 1 0 4 はリアプレート 1 0 1 上に形成し、蛍光体 1 0 5 とメタルバック 1 0 6 はフェースプレート上に形成する。メタルバック 1 0 6 を設けた目的は、蛍光体 1 0 5 が発する光の一部を鏡面反射して光利用率を向上させることや、負イオンの衝突から蛍光体 1 0 5 を保護することや、電子ビーム加速電圧を印加するための電極として作用させることや、蛍光体 1 0 5 を励起した電子の導電路として作用させることなどである。

【0 0 0 5】

スペーサ 107a は、スペーサの帯電状態を示したものであり、近傍の電子源から放出された電子の一部が当たることにより帯電（図中；プラス帯電）を引き起こされている様子を示している。なお、スペーサ 107a は帯電防止膜 112 設けられていない場合のスペーサの帯電状態を示すものであり、低抵抗膜の厚さも、図示の都合上、スペーサ 107b の帯電防止膜 112 と接する低抵抗膜 110 に比べて厚く示されている。

#### 【0006】

このようにスペーサ 107a がプラスに帯電すると、電子源である電子放出素子 104 から放出された電子は、例えば電子軌道 111a のように、スペーサ側に引き寄せられ、結果的に表示画像の品位を損なってしまう。

#### 【0007】

この問題を解決するために、スペーサ 107b に帯電防止膜 112 を設け、表面に微小電流が流れるようにすることにより除電し、電子軌道 111b のように、電子がスペーサに引き寄せられることなく所定の軌跡を描くようにする提案がなされている。

#### 【0008】

また、特許文献 2 に示されるように、スペーサガラス基板表面に凹凸を設けることで、スペーサ表面が平滑である場合よりも実効的な二次電子放出係数を小さくし、スペーサ表面の帯電を効果的に抑えることが提案されている。

#### 【0009】

さらに、特許文献 3 では、クロムターゲットとゲルマニウムターゲットを用いた同時スパッタで、クロム、ゲルマニウム等の遷移金属又はこれらの窒化物と窒化ゲルマニウムを有する帯電緩和膜を被覆したスペーサが提案されている。

#### 【0010】

##### 【特許文献 1】

特開平 10-284286 号公報

##### 【特許文献 2】

特開 2001-143620 号公報

##### 【特許文献 3】

特開 2000-192017 号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来例で示されたスペーサにおいて、帯電を除去する機能に性能差のばらつきが生じることが明らかとなった。異なる材料ターゲットを複数同時にスパッタ（例えば 2 種の材料を用いる 2 元スパッタ）を行なうことで、複数の元素組成を有する帯電防止膜を成膜するという従来の方法では、成膜条件（バックグラウンド、スパッタ圧、ガス流量、ターゲット投入電力）を同一にそろえても、成膜バッチごとに帯電防止膜の比抵抗にばらつきが生じる場合があった。

【0012】

比抵抗をそろえるためには、異なる材料ターゲットに供給するターゲット投入電力を各々調整する必要がある、煩雑であってかつ再現性が必ずしも高いとは言えなかった。

【0013】

以上のことより、スペーサの表面、裏面と複数回にわたって成膜を行なうと、表裏で膜の特性が異なる懸念もあった。

【0014】

本発明は再現性が高く、抵抗値の制御性にすぐれた抵抗膜を作製可能な焼結体を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明の焼結体は、95重量%以上のゲルマニウムとタングステンを含むことを特徴とする焼結体である。

【0016】

本発明の焼結体は、ゲルマニウムとタングステンが主成分であること、具体的にはゲルマニウムとタングステンは焼結体の95重量%以上、好ましくはゲルマニウムとタングステンのみからなることが望ましい。

【0017】

本発明の焼結体は特に電子ビーム蒸着装置やスパッタ装置等の PVD (Physical Vapour Deposition) 装置のターゲットとして好適に用いることができる。PVD (Physical Vapour Deposition) 装置のターゲットとしてかかる焼結体を用いれば再現性が高く、抵抗値の制御性にすぐれた抵抗膜を作製可能である。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

#### 【0019】

まず、本発明の焼結体が設置されるスパッタ装置について説明する。

#### 【0020】

(スパッタ装置)

図2に、本実施形態に使用した高周波スパッタ装置の構成を示す。これを用いて抵抗膜を成膜するプロセスの概要をのべる。

#### 【0021】

まず、基板201を成膜トレイ202に載せ、予備排気室203に投入する。真空ポンプ204を用いて、予備排気室を $5 \times 10^{-4}$  [Pa] 以下の真空度まで排気を行なったのち、搬送ローラー205によって成膜トレイ202を成膜室206へ移動させる。ここで、成膜室206を $5 \times 10^{-5}$  [Pa] 以下の真空度まで排気を行なう。真空度の到達を確認したのちに、ガス導入管207より所定量のアルゴン、窒素の混合ガスを流した。またスパッタガス全圧が所定の圧力になるようオリフィス（不図示）を調整した。雰囲気（スパッタガス全圧、混合ガス流量）が安定したのち、高周波電源208に所定の電力を投入する。基板201全面にわたって抵抗膜を成膜するために、スパッタ放電が開始したのちには搬送ローラー205によって成膜トレイ202を5mm/minの速度でW-Ge混合物ターゲット209の直下を横切るように、図中矢印の方向へ搬送を行なった。基板とW-Ge混合物ターゲットとの距離は200mmとした。

#### 【0022】

ここで、W-Ge混合物ターゲット209に印加される直流高電圧は、基板搬送に伴う変動が抑制するよう高周波電源208にて調整している。



## 【0023】

基板の搬送方向は一方向に限定されるものではなく、一往復搬送あるいは複数回の往復搬送でも構わない。また装置の構成によっては、ターゲット直下で基板を回転運動させることで、全面にわたる成膜を行なっても良い。

## 【0024】

以上の工程で基板上にW-G e 混合物窒化膜が形成できる。

## 【0025】

基板の全面にW-G e 混合物窒化膜を形成する用途として、例えば後述するスペーサ基材として上記基板を用いる場合には、基板の裏面にもW-G e 混合物窒化膜を形成する。

## 【0026】

すなわち、表面（第1面）を成膜したのち、成膜トレイ202を予備排気室203にもどして、基板201を取り出す。

## 【0027】

基板201を表裏反転した後、表面（第1面）と同様に裏面（第2面）にも、W-G e 混合物窒化膜の成膜を行なう。

## 【0028】

このように混合物ターゲットを用いることにより良好な抵抗膜を備えた基板を安定して多数製造可能となる。

## 【0029】

また、ターゲットとして用いる混合物の組成濃度比を変化させることにより、所望の抵抗範囲をもつ抵抗膜を成膜することが可能である。混合物の組成濃度比を変化させる方法としては、ターゲット材を焼結する際に行なう。

## 【0030】

（ターゲット焼結方法）

ここで、混合物ターゲットの作製方法について述べる。

## 1) 混合

まず、種々の組成濃度比にあわせて検量を行なったWおよびG e の粉末を混合する。混合手段は特に限定されないが、ボールミル等を行なえばよい。混合は、

窒素ガスやArガス等の非酸化性雰囲気中で行なう。混合後、必要に応じ、ふるい等により分級してもよい。

## 2) 仮焼成

この混合粉末を、窒素ガスやArガス等の不活性ガス雰囲気中または真空中で仮焼成する。また、水素等の還元雰囲気中で仮焼成してもよい。好ましくは800～1500℃に加熱を行い仮焼成とする。

## 3) 粉砕

こうしてできた固形物を粉砕する。粉砕手段は特に限定されないが、ボールミル等で行なえばよい。粉砕は、窒素ガスやArガス等の非酸化性雰囲気中で行なう。粉砕後、必要に応じ、ふるい等により分級してもよい。

## 4) 本焼成

粉砕により得られた混合粉末を窒素ガスやArガス等の不活性ガス雰囲気中または真空中で加圧焼成することにより、焼結体を得る。水素等の還元ガス雰囲気中で加圧焼成してもかまわない。加圧焼成には、ホットプレス法を用いることが好ましい。スパッタターゲットとして所定の板厚や形状になるように成形し、好ましくは1～2MPaの圧力下において800～1500℃に加熱を行なうという本焼成の工程を経て焼結体混合物ターゲットとする。

### 【0031】

このようにして、0.01から15のW/Ge重量比の焼結体混合物ターゲットを作製した。つぎに、これらの焼結体混合物ターゲットから、W:8atom%、Ge:92atom%のターゲットを上述したスパッタ装置に装着し、以下に説明するようにW-Ge混合物窒化膜の製造条件の検討を行った。

### 【0032】

(窒素流量決定方法)

抵抗膜の比抵抗を変化させる他の方法として、帯電防止膜を成膜する際のスパッタガス全圧を変化させること、あるいは窒素流量を変化させることが挙げられる。

### 【0033】

スパッタガス全圧および窒素流量を変化させたそれぞれの条件において、Wお

よびGeの混合物ターゲット(W: 8 atom%, Ge: 92 atom%)を高周波電源を用いてスパッタすることにより成膜した、W-Ge混合物窒化膜の比抵抗を調べたところ図3のようであった。ここで、アルゴン流量50 sccm、W-Ge混合物への投入電力1500Wは不変とした。

#### 【0034】

これより窒素流量24 sccmを採用することで、W-Ge混合物窒化膜の比抵抗は、窒素流量の変動に対して不敏感な領域にあるといえる。

#### 【0035】

また、スパッタガス全圧とW-Ge混合物窒化膜の比抵抗の関係は図4のとおりであった。ここで、混合ガスの流量はアルゴン50 sccm、窒素24 sccm、W-Ge混合物への投入電力1500Wは不変とした。

#### 【0036】

これらの膜を備えた基板をスペーサ基材として用い、後述するマルチ電子ビーム源の近傍にスペーサを配置してその除電能力を比較したところ、スパッタガス全圧1.5 Paで成膜を行なった帯電防止膜つきスペーサが最良であった。

(直流高電圧(Vdc)安定化)

さらに、抵抗膜の抵抗ばらつきを抑えるために、ターゲットに印加する直流高電圧(Vdc)の変動を±20%以内に抑制した。

#### 【0037】

基板の全面に成膜を行なうために実施する基板の搬送あるいは回転に伴って、スパッタターゲットと基板搬送トレイ間の容量変化が原因となり、直流高電圧(Vdc)が変動した。そこで、高周波電源に変動を抑制する機構を設けた(図2の208)ところ、基板搬送トレイ位置と直流高電圧(Vdc)の関係は図5のようになり、抵抗膜の抵抗ばらつきを抑えることができた。

#### 【0038】

0.01から15のW/Ge重量比の焼結体混合物ターゲットを用いて作製したW-Ge混合物窒化膜の比抵抗の例を図6に示す。W/Ge重量比が0.01~10の範囲で、比抵抗 $40 \sim 10^{10} \Omega \text{m}$ のW-Ge混合物窒化膜を得ることができ、比抵抗 $40 \sim 10^{10} \Omega \text{m}$ 、より好ましくは $10^3 \sim 10^9$ の範囲で、Wの増

加に伴い比抵抗が変化し、制御性のすぐれた抵抗膜が得られることが分かる。

#### 【0039】

次に、上記抵抗膜を形成した基板をスペーサとして用い、このスペーサを挿入した画像表示装置の全体構成について説明する。

#### 【0040】

(パネル構成)

図1は、本実施形態の画像表示装置の表示パネルの斜視図であり、内部構造を示すためにパネルの一部を切り欠いて示している。

#### 【0041】

図中、915はリアプレート（背面板）、916は側壁、917はフェースプレート（前面板）であり、リアプレート915、側壁916、フェースプレート917により表示パネルの内部を真空に維持するための気密容器を形成している。気密容器を組み立てるにあたっては、各部材の接合部に十分な強度と気密性を保持させるため封着する必要があるが、たとえばフリットガラスを接合部に塗布し、大気中あるいは窒素雰囲気中で、400～500℃で10分以上焼成することにより封着を達成した。気密容器内部を真空に排気する方法については後述する。

#### 【0042】

また、上記気密容器の内部は $10^{-4}$  [Pa] 程度の真空に保持されるので、大気圧や不意の衝撃などによる気密容器の破壊を防止する目的で、耐大気圧構造体として、スペーサ920が設けられている。このスペーサとしては上述した、成膜する際に複数元素から成る混合物（焼結体）のターゲットを用いた抵抗膜を有する基板が用いられる。

#### 【0043】

リアプレート915には、基板911が固定されているが、基板911上には表面伝導型電子放出素子912が $N \times M$ 個形成されている。ここで、 $N$ 、 $M$ は2以上の正の整数であり、目的とする表示画素数に応じて適宜設定される。たとえば、高品位テレビジョンの表示を目的とした表示装置においては、 $N=3000$ 、 $M=1000$ 以上の数を設定することが望ましい。本実施形態においては、 $N$

= 3072,  $M=1024$  とした。

#### 【0044】

前記  $N \times M$  個の表面伝導型電子放出素子は、 $M$  本の行方向配線 913 と  $N$  本の列方向配線 914 により単純マトリクス配線されている。基板 911、表面伝導型電子放出素子 912、行方向配線 913、列方向配線 914 によって構成される部分を電子源基板と呼ぶ。

#### 【0045】

また、フェースプレート 917 の下面には、蛍光膜 918 が形成されている。そして、蛍光膜 918 のリアプレート側の面には、CRT の分野では公知のメタルバック 919 を設けてある。

#### 【0046】

また、 $Dx1 \sim Dx_m$  および  $Dy1 \sim Dy_n$  および  $Hv$  は、当該表示パネルと不図示の電気回路とを電気的に接続するために設けた気密構造の電気接続用端子である。

#### 【0047】

$Dx1 \sim Dx_m$  は表面伝導型電子放出素子の行方向配線 913 と、 $Dy1 \sim Dy_n$  は表面伝導型電子放出素子の列方向配線 914 と、 $Hv$  はフェースプレートのメタルバック（金属膜）919 と電気的に接続している。

#### 【0048】

また、気密容器内部を真空に排気するには、気密容器を組み立てた後、不図示の排気管と真空ポンプとを接続し、気密容器内を  $10^{-5}$  [Pa] 以下の真空度まで排気する。その後、排気管を封止するが、気密容器内の真空度を維持するために、封止の直前あるいは封止後に気密容器内の所定の位置にゲッター膜（不図示）を形成する。ゲッター膜とは、たとえば Ba を主成分とするゲッター材料をヒーターもしくは高周波加熱により加熱し蒸着して形成した膜であり、該ゲッター膜の吸着作用により気密容器内は  $1 \times 10^{-3}$  ないしは  $1 \times 10^{-5}$  [Pa] の真空度に維持される。

#### 【0049】

以上説明した表示パネルを用いた画像表示装置は、容器外端子  $Dx1$  ないし  $D$

x m、D y 1 ないし D y n を通じて各表面伝導型電子放出素子 9 1 2 に電圧を印加すると、各表面伝導型電子放出素子 9 1 2 から電子が放出される。それと同時にメタルバック（金属膜） 9 1 9 に容器外端子 H v を通じて数百 [V] ないし数千 [k V] の高圧を印加して、上記放出された電子を加速し、フェースプレート 9 1 7 の内面に衝突させる。これにより、蛍光体層 9 1 8 をなす各色の蛍光体が励起されて発光し、画像が表示される。

#### 【0050】

通常、本発明の表面伝導型放出素子への 9 1 2 への印加電圧は 1 2 ～ 1 6 [V] 程度、メタルバック（金属膜） 9 1 9 と表面伝導型電子放出素子 9 1 2 との距離 d は 0. 1 [mm] から 8 [mm] 程度、メタルバック（金属膜） 9 1 9 と表面伝導型電子放出素子 9 1 2 間の電圧は 0. 1 [k V] から 1 2 [k V] 程度である。

#### 【0051】

以上の説明では、画像表示装置とそれに用いる支持構造体としての、表面に形成された抵抗膜（帯電防止膜）を有するスペーサについて説明したが、本発明の思想によれば、画像表示装置に限るものでなく、感光性ドラムと発光ダイオード等で構成された光プリンタの発光ダイオード等の代替の発光源として用いることもできる。またこの際、上述の m 本の行方向配線と n 本の列方向配線を、適宜選択することで、ライン状発光源だけでなく、2 次元状の発光源としても応用できる。この場合、電子の被照射体としては、蛍光体のような直接発光する物質に限るものではなく、電子の帯電による潜像画像が形成されるような部材を用いることもできる。また、本発明の思想によれば、例えば電子顕微鏡のように、電子源からの放出電子の被照射体が、蛍光体等の画像形成部材以外のものである場合についても、本発明は電子発生装置として適用できる。

#### 【0052】

##### 【実施例】

以下、本発明の具体的な実施例について説明する。なお原子%（a t o m %）は単原子の原子の個数の割合を示し、W / G e 重量比は（W の原子% × W の原子量） / （G e の原子% × G e の原子量）で算出される。

## 【0053】

## (実施例1)

組成比がW:10 atom%、Ge:90 atom%となるように検量を行なったWおよびGeの粉末を混合する(W/Ge重量比0.28)。混合は、窒素ガス下の非酸化性雰囲気中でボールミルを用いて行なう。混合後、ふるいにより分級を行なうことで粒状形状をより均一なものとする。この混合粉末を、真空中で仮焼成する。

## 【0054】

こうしてできた固形物を粉砕する。粉砕は、窒素ガス下の非酸化性雰囲気中でボールミルを用いて行なう。粉砕後、ふるいにより分級を行なうことで粒状形状をより均一なものとする。

## 【0055】

粉砕により得られた混合粉末を真空中で加圧焼成することにより、焼結体を得る。加圧焼成には、2 MPaの圧力下において1500℃に加熱を行なうというホットプレス法を用いる。スパッタリングターゲットとして所定の板厚や形状になるように成形し、W-Ge焼結体混合物ターゲットとする。このW-Ge焼結体の密度は5.32 g/cm<sup>3</sup>で、充填率は79%であった。

## 【0056】

図2に示した高周波スパッタリング装置のターゲットとして、このW-Ge焼結体を設置し、全圧1.5 Pa、Ar流量50 sccmを固定し、N<sub>2</sub>流量を変化させて、W-Ge混合物窒化膜を成膜した。得られたW-Ge混合物窒化膜の比抵抗は、図7のようであり、N<sub>2</sub>流量25 sccm以上において $1 \times 10^6 \Omega \text{m}$ で安定する。

## 【0057】

このようにして作製したW-Ge混合物窒化膜をRBS（ラザフォード後方散乱）法を用いて組成分析したところ、その組成は表1のとおりであった。そしてW-Ge混合物窒化膜の密度は、6.0 g/cm<sup>3</sup>であった。

## 【0058】

【表 1】

膜種	W 含有量	RBS 分析による濃度(atom %)				膜密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
		N	O	Ge	W	
W-Ge-N	W=8%	56	-	40.5	3.5	5.4
	W=10%	59	-	36.9	4.1	6.0

## (実施例 2)

実施例 1 と同様に、組成比が W : 8 a t o m %、G e : 9 2 a t o m % (W / G e 重量比 0.22) となるように検量し、混合・仮焼成・粉碎・加圧焼成を行い、W-G e 焼結体混合物ターゲットとする。この W-G e 焼結体の密度は 4.75  $\text{g}/\text{cm}^3$  で、充填率は 74 % であった。

## 【0059】

実施例 1 と同様に W-G e 混合物窒化膜を成膜したところ、比抵抗は、図 7 のようであり、 $\text{N}_2$  流量 25 s c c m 以上において  $2 \times 10^6 \Omega \text{m}$  で安定する。

## 【0060】

このようにして作製した W-G e 混合物窒化膜を RBS (ラザフォード後方散乱) 法を用いて組成分析したところ、その組成は表 1 のとおりであった。そして W-G e 混合物窒化膜の密度は、5.4  $\text{g}/\text{cm}^3$  であった。

## 【0061】

## (実施例 3)

W と G e の組成比を変化させた混合物を用いて、実施例 1 と同様に W-G e 焼結体混合物ターゲットを作製した。これらの W-G e 焼結体の密度を測定したところ、図 8 のようであった。W 含有量の多寡にかかわらず、W-G e 焼結体の充填率 (実測密度 / 理論密度) は 60 % 以上であった。

## 【0062】

## (比較例 1)

W 単体、G e 単体のターゲットを別個に用意する。実施例 1 と同様に、高周波スパッタリング装置のターゲットとして、この W ターゲットおよび G e ターゲットをそれぞれ設置する。全圧 1.5 P a、A r 流量 50 s c c m、 $\text{N}_2$  流量 25 s c c m の条件下で、これらのターゲットそれぞれに投入する電力を調整して、



成膜した膜の組成が $W=10\text{ atom}\%$ 、 $Ge=90\text{ atom}\%$ となるようにした。

#### 【0063】

このように調整した同一条件で繰り返し成膜を行ったところ、作製した $W-Ge$ 混合物窒化膜の比抵抗はばらつき、図9のようであった。

#### 【0064】

(比較例2)

$W$ 単体、 $Ge$ 単体のターゲットを別個に用意する。実施例1と同様に、高周波スパッタリング装置のターゲットとして、この $W$ ターゲットおよび $Ge$ ターゲットをそれぞれ設置する。全圧 $1.5\text{ Pa}$ 、 $Ar$ 流量 $50\text{ sccm}$ 、 $N_2$ 流量 $25\text{ sccm}$ の条件下で、これらのターゲットそれぞれに投入する電力を調整して、成膜した膜の組成が $W=8\text{ atom}\%$ 、 $Ge=92\text{ atom}\%$ となるようにした。

#### 【0065】

このように調整した同一条件で繰り返し成膜を行ったところ、作製した $W-Ge$ 混合物窒化膜の比抵抗はばらつき、図9のようであった。

以下に述べる各実施例においては、マルチ電子ビーム源として、前述した電極間の導電性膜に電子放出部を有するタイプの $N\times M$ 個( $N=3072$ 、 $M=1024$ )の表面伝導型放出素子を、 $M$ 本の行方向配線と $N$ 本の列方向配線とによりマトリクス配線した電子ビーム源を用いた。

#### 【0066】

(実施例4)

本実施例において、以下のようにスペーサ基材表面に帯電防止膜を付与した。

#### 【0067】

スペーサ基材は加熱延伸法にて $0.2\times 1.6\text{ mm}$ 矩形の断面形状に引き伸ばされた高融点ガラス(旭硝子社製PD200)を長さ $40\text{ mm}$ に切断したものを、これを平滑スペーサ基材と称する。

#### 【0068】

$40\text{ mm}$ 長の平滑スペーサ基材は、炭化水素系洗浄剤、アセトン、エタノール

を用いて、超音波洗浄を行なう。

#### 【0069】

つぎに、図2に示した高周波スパッタ装置を用いて、前記平滑スペーサ基材の表面にWおよびGeの混合物ターゲット（W：8atom%、Ge：92atom%）をスパッタすることにより帯電防止膜を膜厚1.5 $\mu$ m形成する。

#### 【0070】

平滑スペーサ基材201を成膜トレイ202に載せ、予備排気室203に投入する。真空ポンプ204を用いて、予備排気室を $5 \times 10^{-4}$  [Pa]以下の真空度まで排気を行なったのち、搬送ローラー205によって成膜トレイ202を成膜室206へ移動させる。ここで、成膜室206を $5 \times 10^{-5}$  [Pa]以下の真空度まで排気を行なう。真空度の到達を確認したのちに、ガス導入管207よりアルゴン50sccm、窒素24sccmの混合ガスを流した。またスパッタガス全圧が1.5Paになるようオリフィス（不図示）を調整した。雰囲気（スパッタガス全圧、混合ガス流量）が安定したのち、高周波電源208に1500Wの電力を投入する。スペーサ基材201全面にわたって帯電防止膜を成膜するために、スパッタ放電が開始したのちには搬送ローラー205によって成膜トレイ202を5mm/minの速度でW-Ge混合物ターゲット209の直下を横切るように、図中矢印の方向へ搬送を行なった。平滑スペーサ基材とW-Ge混合物ターゲットとの距離は200mmとした。

#### 【0071】

ここで、W-Ge混合物ターゲット209に印加される直流高電圧は、スペーサ基材搬送に伴う変動を抑制するよう高周波電源208にて調整している。

#### 【0072】

表面（第1面）を成膜したのち、成膜トレイ202を予備排気室203にもどして、平滑スペーサ基材201を取り出す。

#### 【0073】

平滑スペーサ基材を表裏反転した後、表面（第1面）と同様に裏面（第2面）にも、W-Ge混合物窒化膜の成膜を行なう。

#### 【0074】

このようなW-G e 混合物窒化膜の成膜を複数の平滑スペーサ基材について繰り返し行ない、得られた平滑スペーサについて抵抗の再現性を確認したところ、WとG e の2元ターゲットを用いた場合に比べ、W-G e 混合物ターゲットを用いたほうが抵抗のばらつきを小さく抑えることができた（図10（a））。

#### 【0075】

このようにして得られた平滑スペーサを用いて前述した図1に示す表示パネルを作成した。

#### 【0076】

予め基板上に行方向配線電極913、列方向配線電極914、電極間絶縁層（不図示）、および表面伝導型放出素子の素子電極と導電性薄膜を形成した基板911をリアプレート915に固定した。次に、前記スペーサをスペーサ920として基板911の5mm上方に、内面に蛍光膜918とメタルバック919が付設されたフェースプレート917を側壁916を介し配置し、リアプレート915、フェースプレート917、側壁916およびスペーサ920の各接合部を固定した。基板911とリアプレート915の接合部、リアプレート915と側壁916の接合部、およびフェースプレート917と側壁916の接合部は、フリットガラス（不図示）を塗布し、大気中で400℃乃至500℃で9分以上焼成することで封着した。また、スペーサ920は、基板911側では行方向配線913上に、フェースプレート917側ではメタルバック919面上に、導電性のフィラーあるいは金属等の導電材を混合した導電性フリットガラス（不図示）を介して配置し、上記気密容器の封着と同時に、大気中で400℃乃至500℃で10分以上焼成することで、接着し、かつ電氣的な接続もおこなった。

#### 【0077】

なお、本実施例においては、蛍光膜918は、図11に示すように、各色蛍光体5aが列方向（Y方向）に延びるストライプ形状とし、黒色の導電体5bは各色蛍光体（R、G、B）5a間だけでなく、Y方向の各画素間をも分離するように配置された蛍光膜が用いられ、スペーサ920は、行方向（X方向）に平行な黒色の導電体5b領域に内にメタルバック919を介して配置された。なお、前述の封着を行なう際には、各色蛍光体31aと基板911上に配置された各素子

とを対応させなくてはならないため、リアプレート 915、フェースプレート 917 およびスペーサ 920 は十分な位置合わせを行った。

#### 【0078】

以上のようにして完成した気密容器内を排気管（不図示）を通じ真空ポンプにて排気し、十分な真空度に達した後、容器外端子  $D_{x1} \sim D_{xm}$  と  $D_{y1} \sim D_{yn}$  を通じ、行方向配線 913 および列方向配線 914 を介して各素子に給電して通電フォーミング処理と通電活性化処理を行なうことによりマルチ電子ビーム源を製造した。次に  $10^{-5}$  [Pa] 程度の真空度で、不図示の排気管をガスバーナーで熱することで溶着し外囲器（気密容器）の封止を行った。最後に、封止後の真空度を維持するために、ゲッター処理を行った。

#### 【0079】

以上のように完成した、図 1 に示されるような表示パネルを用いた画像形成装置において、各冷陰極素子（表面伝導型放出素子）912 には、容器外端子  $D_{x1} \sim D_{xm}$ 、 $D_{y1} \sim D_{yn}$  を通じ、走査信号および変調信号を不図示の信号発生手段よりそれぞれ印加することにより電子を放出させ、メタルバック 919 には高圧端子  $H_v$  を通じて高圧を印加することにより放出電子ビームを加速し、蛍光膜 918 に電子を衝突させ、各色蛍光体 31a を励起・発光させることで画像を表示した。なお、高圧端子  $H_v$  への印加電圧  $V_a$  は 3 ～ 12 kV の範囲で印加し、各配線 913、914 間への印加電圧  $V_f$  は 14 V とした。

#### 【0080】

この実施例で作製した画像形成装置は、スペーサに近い位置にある冷陰極素子 912 からの放出電子による発光スポットも含め、2 次元状に等間隔に発光スポット列が形成され、鮮明で色再現性の良いカラー画像表示ができた。このことは、スペーサを設置しても電子軌道に影響を及ぼすような電界の乱れは発生しなかったことを示している。

#### 【0081】

（実施例 5）

本実施例において、以下のようにスペーサ基材表面に帯電防止膜を付与した。

#### 【0082】

スペーサ基材は加熱延伸法にて表面に凹凸加工が施されている高融点ガラス（旭硝子社製PD200）を用いた。これは、スペーサ表面が平滑である場合よりも実効的な二次電子放出係数を小さくし、スペーサ表面の帯電を抑えるためである。スペーサ基材の外形寸法は実施例1と同様、 $0.2 \times 1.6$  mm、長さ40 mmで、加熱延伸法で加工した表面凹凸形状の周期は $30 \mu\text{m}$ 、振幅は $8 \mu\text{m}$ とした。これを凹凸スペーサ基材と称する。凹凸スペーサ基材の断面図を図12（a）、平面図を図12（b）に示す。

#### 【0083】

実施例1と同様に調整された高周波スパッタ装置を用い、同一の条件で、凹凸スペーサ基材の表裏に対して、W-G e 混合物窒化膜の成膜を行なった。

#### 【0084】

こうして得られた凹凸スペーサについて抵抗の再現性を確認したところ、WとGeの2元ターゲットを用いた場合に比べ、W-G e 混合物ターゲットを用いたほうが抵抗ばらつきをより小さく抑えることができた（図10（b））。

#### 【0085】

このようにして得られたスペーサを実施例1と同様に画像形成装置に組み込み、画質を評価したところ、画面全面にわたってより均一に発光スポット列が形成されていた。

#### 【0086】

（実施例6）

本実施例において、以下のようにスペーサ基材表面に帯電防止膜を付与した。

#### 【0087】

実施例1と同様に図2に示した高周波スパッタ装置を用いて、凹凸スペーサ基材の表裏に対して、W-G e 混合物窒化膜の成膜を行なった。

#### 【0088】

実施例1と同様に成膜条件を整え、スパッタ放電が開始したのちには搬送ローラー205によって成膜トレイ202を $10 \text{ mm/min}$ の速度でW-G e 混合物ターゲット209の直下を横切るように、図中矢印の方向へ搬送を行なった。その後、搬送方向を反転し再びW-G e 混合物ターゲット209の直下を図中矢

印と逆方向に横切った。

【0089】

スペーサ基材とW-Ge混合物ターゲットとの距離は200mmとした。

【0090】

ここで、W-Ge混合物ターゲット209に印加される直流高電圧は、スペーサ基材搬送に伴う変動を抑制するよう高周波電源208にて調整している。

【0091】

往復搬送を行なうことにより、凹凸形状に沿って生じる被膜のばらつきを抑える効果があった。

【0092】

このようにして得られたスペーサを実施例1と同様に画像形成装置に組み込み、画質を評価したところ、画面全面にわたってより均一に発光スポット列が形成されていた。

【0093】

(実施例7)

本実施例において、以下のようにスペーサ基材表面に帯電防止膜を付与した。

【0094】

図13に示した搬送トレイを回転する機構を備えた高周波スパッタ装置を用いて、凹凸スペーサ基材の表裏に対して、WおよびGeの混合物ターゲット(W:8atom%、Ge:92atom%)をスパッタすることにより帯電防止膜を膜厚1.5 $\mu$ m形成する。

【0095】

凹凸スペーサ基材1001を成膜トレイ1002に載せ、予備排気室1003に投入する。真空ポンプ1004を用いて、予備排気室を $5 \times 10^{-4}$  [Pa]以下の真空度まで排気を行なったのち、搬送ローラー1005によって成膜トレイ1002を成膜室1006へ移動させる。ここで、成膜室1006を $5 \times 10^{-5}$  [Pa]以下の真空度まで排気を行なう。真空度の到達を確認したのちに、ガス導入管1007よりアルゴン50sccm、窒素24sccmの混合ガスを流した。またスパッタガス全圧が1.5Paになるようオリフィス(不図示)を調整

した。雰囲気（スパッタガス全圧、混合ガス流量）が安定したのち、高周波電源 1008 に 1500W の電力を投入する。凹凸スペーサ基材 1001 全面にわたって帯電防止膜を成膜するために、トレイ回転機構 1010 を用いて、成膜トレイ 1002 を 5 rpm で回転を行なった。凹凸スペーサ基材と W-Ge 混合物ターゲットとの距離は 200mm とした。ここで、W-Ge 混合物ターゲット 1009 に印加される直流高電圧は、スペーサ基材回転に伴う変動を抑制するよう高周波電源 1008 にて調整している。

#### 【0096】

表面（第 1 面）を成膜したのち、成膜トレイ 1002 を予備排気室 1003 にもどして、凹凸スペーサ基材 1001 を取り出す。

#### 【0097】

凹凸スペーサ基材を表裏反転した後、表面（第 1 面）と同様に裏面（第 2 面）にも、W-Ge 混合物窒化膜の成膜を行なう。

#### 【0098】

スペーサ基材の回転を行なうことにより、凹凸形状に沿って生じる被膜のばらつきを抑える効果があった。

#### 【0099】

このようにして得られたスペーサを実施例 1 と同様に画像形成装置に組み込み、画質を評価したところ、画面全面にわたってより均一に発光スポット列が形成されていた。

#### 【0100】

以上本発明の実施例について説明したが、本発明の好適な実施の態様は以下に説明する態様である。

#### 【0101】

（実施態様 1） 95 重量%以上のゲルマニウムとタングステンを含むことを特徴とする焼結体。

#### 【0102】

（実施態様 2） ゲルマニウムに対するタングステンの重量比が 0.01～1.0であることを特徴とする実施態様 1 に記載の焼結体。

## 【0103】

(実施態様3) 前記ゲルマニウムとタングステン充填率が60%以上であることを特徴とする実施態様1又は2に記載の焼結体。

## 【0104】

(実施態様4) PVD装置のターゲットとして用いられることを特徴とする実施態様1～3のいずれかに記載の焼結体。

## 【0105】

(実施態様5) スパッタリングのターゲットとして用いられることを特徴とする実施態様4に記載の焼結体。

## 【0106】

(実施態様6) 実施態様1～3のいずれかに記載の焼結体をスパッタリングすることで基体上に抵抗膜を形成することを特徴とする抵抗膜の成膜方法。

## 【0107】

(実施態様7) 前記焼結体のゲルマニウムに対するタングステンの重量比を変化させることで所定の比抵抗を有する抵抗膜を形成することを特徴とする実施態様6に記載の抵抗膜の成膜方法。

## 【0108】

(実施態様8) 前記所定の比抵抗 $\rho$ が $\rho = 10^3 \sim 10^9 \Omega \text{m}$ であることを特徴とする実施態様6に記載の抵抗膜の成膜方法。

## 【0109】

(実施態様9) 前記スパッタリングが、窒素雰囲気にて行われることを特徴とする実施態様6～8のいずれかに記載の抵抗膜の成膜方法。

## 【0110】

(実施態様10) 電子源と、前記電子源から放出された電子が照射される被照射体とを内包する気密容器内に配置される当該気密容器の支持構造体の製造方法であって、基体の表面に帯電防止膜を形成する成膜工程を有し、前記成膜工程は、実施態様6～9のいずれかの成膜方法にて行われることを特徴とする支持構造体の製造方法。

## 【0111】



(実施態様 11) 気密容器内に、電子源と、前記電子源から放出された電子が照射される被照射体とを備える電子発生装置の製造方法であって、前記気密容器内の絶縁部材の表面に帯電防止膜を形成する成膜工程を有し、前記成膜工程は、実施態様 6～9 のいずれかの成膜方法にて行われることを特徴とする電子発生装置の製造方法。

#### 【0112】

(実施態様 12) 気密容器内に、電子源と、前記電子源から放出された電子が照射される蛍光体とを備える画像表示装置の製造方法であって、前記気密容器内の絶縁部材の表面に帯電防止膜を形成する成膜工程を有し、前記成膜工程は、実施態様 6～9 のいずれかの成膜方法にて行われることを特徴とする画像表示装置の製造方法。

#### 【0113】

(実施態様 13) 前記絶縁部材は、前記気密容器の支持構造体であることを特徴とする実施態様 12 に記載の画像表示装置の製造方法。

#### 【0114】

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、容易に再現性が高く、抵抗値の制御性にすぐれた抵抗膜を安定して作製することができる。

#### 【0115】

よって当該抵抗膜を付与した支持構造体（スペーサ）を用いた画像形成装置においては、当該スペーサの周囲にわたり均一な画像形成が可能となり、表示品位の向上を図ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

本発明による画像表示装置の、表示パネルの一部を切り欠いて示した斜視図である。

#### 【図 2】

本発明に係わる焼結体を設置し、スペーサ基材に帯電防止膜を付与するために使用した高周波スパッタ装置の構成図である。

**【図 3】**

本発明に係わる W-G e 混合物窒化膜の比抵抗と窒素流量との関係を示す図である。

**【図 4】**

本発明に係わる W-G e 混合物窒化膜の比抵抗とスパッタガス全圧との関係を示す図である。

**【図 5】**

本発明に係わる W-G e 混合物窒化膜を作製する際の基材搬送トレイ位置と直流高電圧 (V d c) の関係を示す図である。

**【図 6】**

本発明に係わる W-G e 混合物窒化膜の比抵抗と W/G e 重量比との関係を示す図である。

**【図 7】**

本発明の実施例に係わる W-G e 混合物窒化膜の比抵抗と窒素流量との関係を示す図である。

**【図 8】**

W含有量と W-G e 焼結体の密度との関係を示す図である。

**【図 9】**

W-G e 混合物窒化膜の比抵抗はばらつきを示す図である。

**【図 1 0】**

本発明に係わる帯電防止膜を付与したスペーサの抵抗ばらつきに関して、混合物ターゲットによる成膜が 2 元同時スパッタによるものより優れていることを示す図である。

**【図 1 1】**

蛍光体層の構成を示す図である。

**【図 1 2】**

本発明に係わる凹凸スペーサ基材の断面図および平面図である。

**【図 1 3】**

本発明の実施例であるスペーサ基材に帯電防止膜を付与するために使用した高

周波スパッタ装置（基板回転機構つき）の構成図である。

【図 14】

スペーサの帯電メカニズムを説明するための電子放出素子を使用した画像形成装置の断面模式図である。

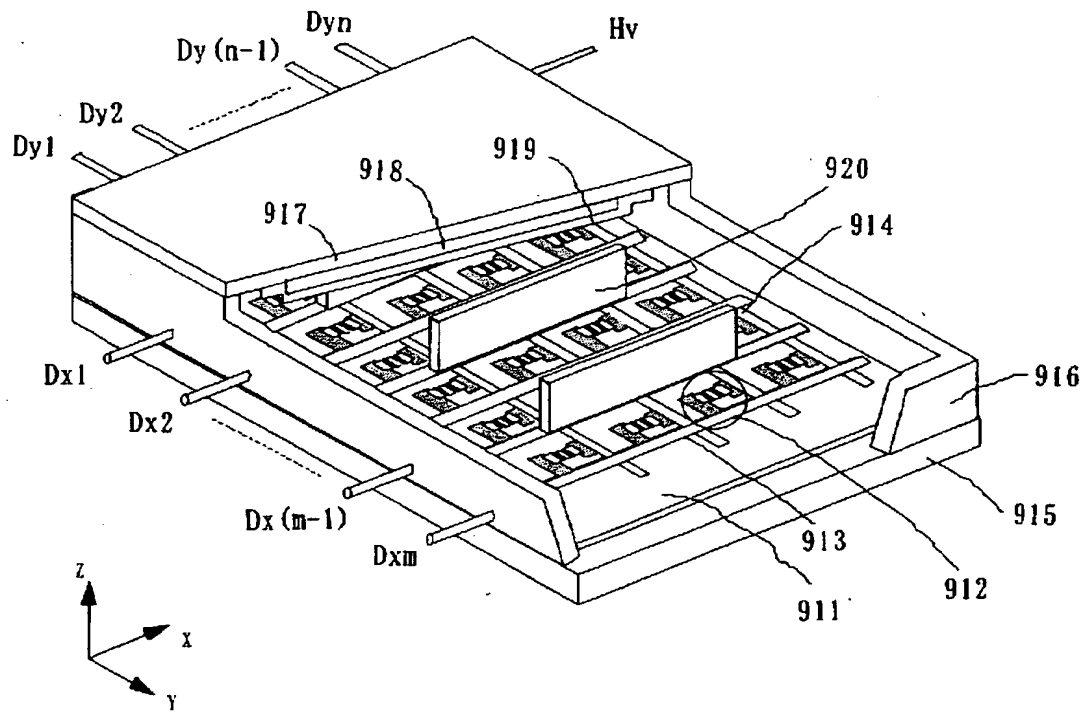
【符号の説明】

- 101 リアプレート
- 102 側壁
- 103 フェースプレート
- 104 電子放出素子
- 105 蛍光体
- 106 メタルバック
- 107a スペーサ（＋に帯電）
- 107b 帯電防止膜を成膜したスペーサ
- 108 導電性フリット
- 109 配線
- 110 低抵抗膜
- 111a スペーサ側に引き寄せられた電子軌道
- 111b 電子軌道
- 112 帯電防止膜
- 201 スペーサ基材
- 202 成膜トレイ
- 203 予備排気室
- 204 真空ポンプ
- 205 搬送ローラー
- 206 成膜室
- 207 ガス導入管
- 208 高周波電源
- 209 W-G e 混合物ターゲット
- 911 基板

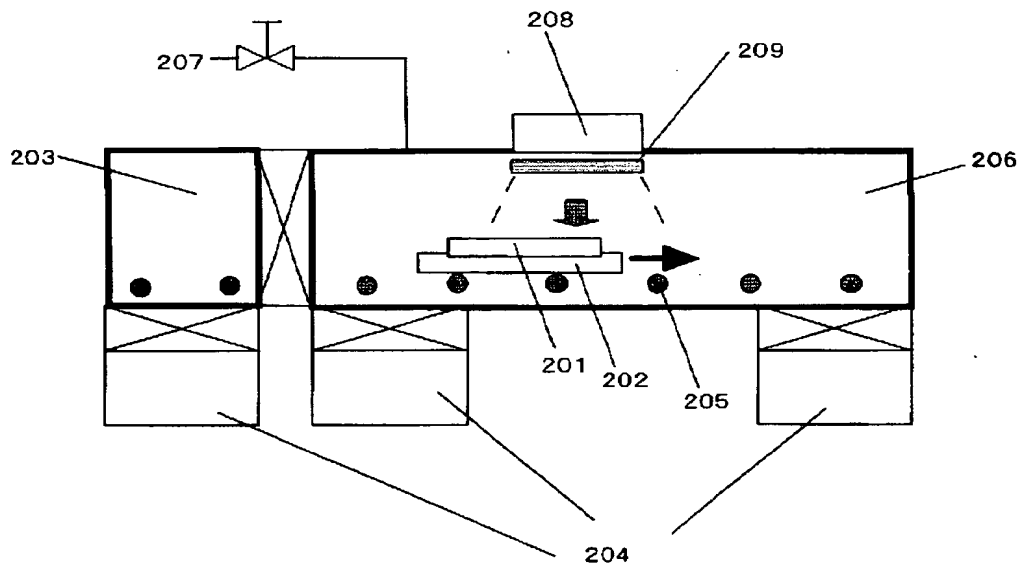
- 9 1 2 冷陰極素子
- 9 1 3 行方向配線
- 9 1 4 列方向配線
- 9 1 5 リアプレート
- 9 1 6 側壁
- 9 1 7 フェースプレート
- 9 1 8 蛍光膜
- 9 1 9 メタルバック
- 9 2 0 スペーサ
- 1 0 0 1 スペーサ基材
- 1 0 0 2 成膜トレイ
- 1 0 0 3 予備排気室
- 1 0 0 4 真空ポンプ
- 1 0 0 5 搬送ローラー
- 1 0 0 6 成膜室
- 1 0 0 7 ガス導入管
- 1 0 0 8 高周波電源
- 1 0 0 9 W - G e 混合物ターゲット
- 1 0 1 0 トレイ回転機構

【書類名】 図面

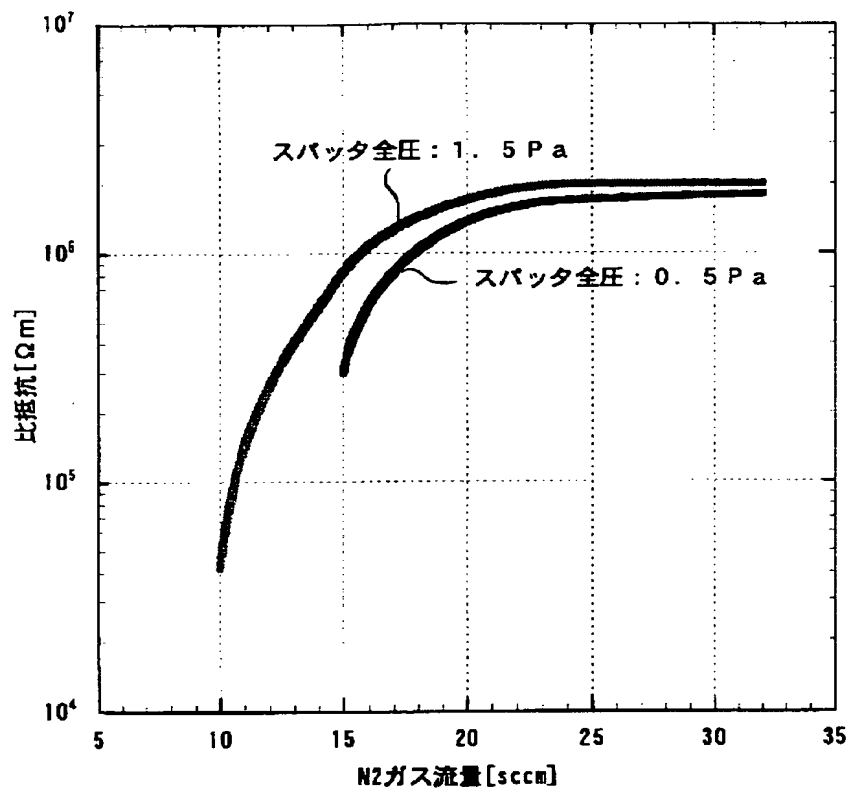
【図 1】



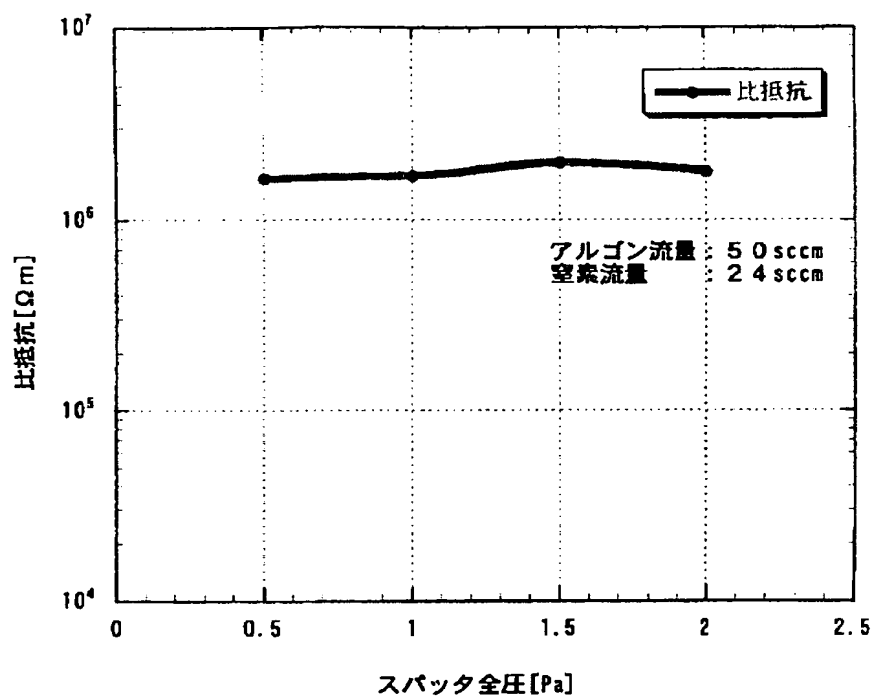
【図 2】



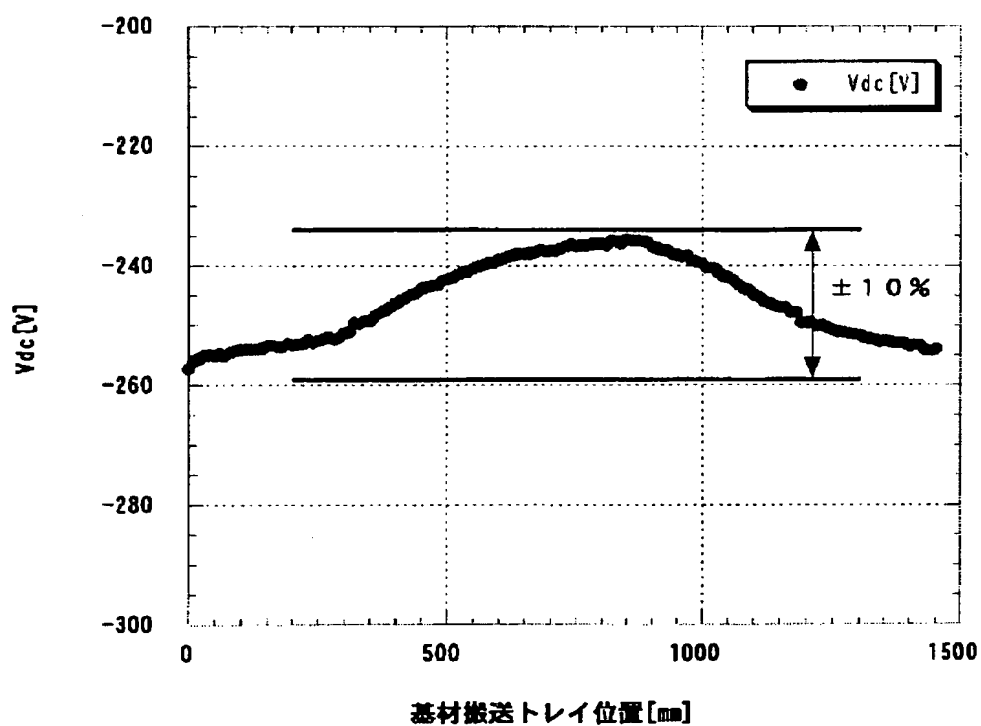
【図 3】



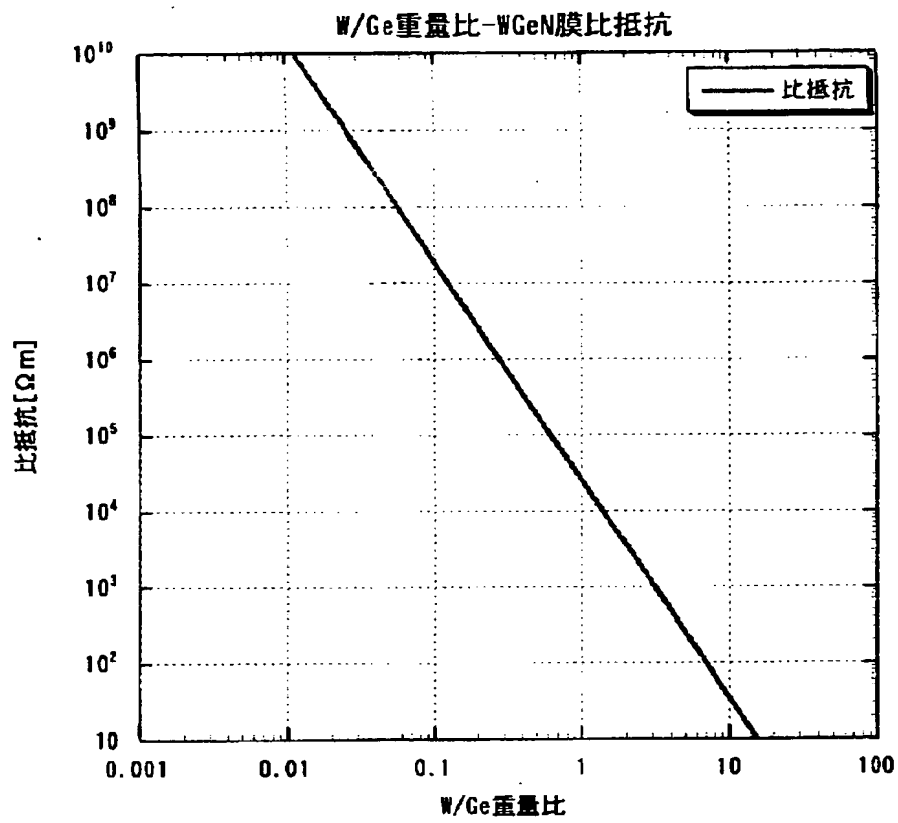
【図 4】



【図 5】

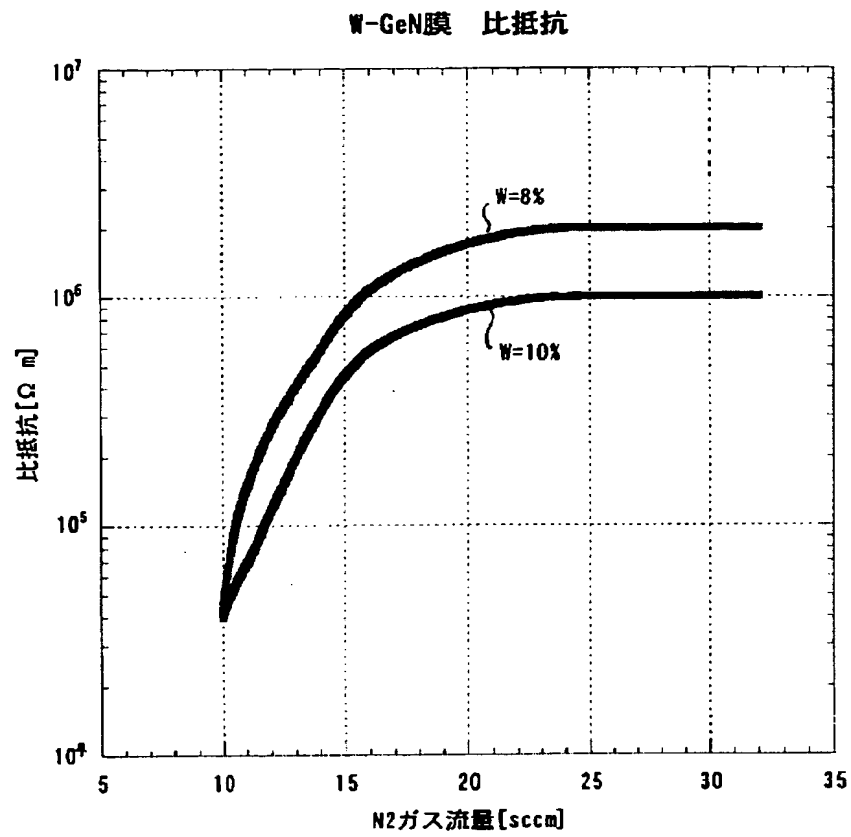


【図 6】

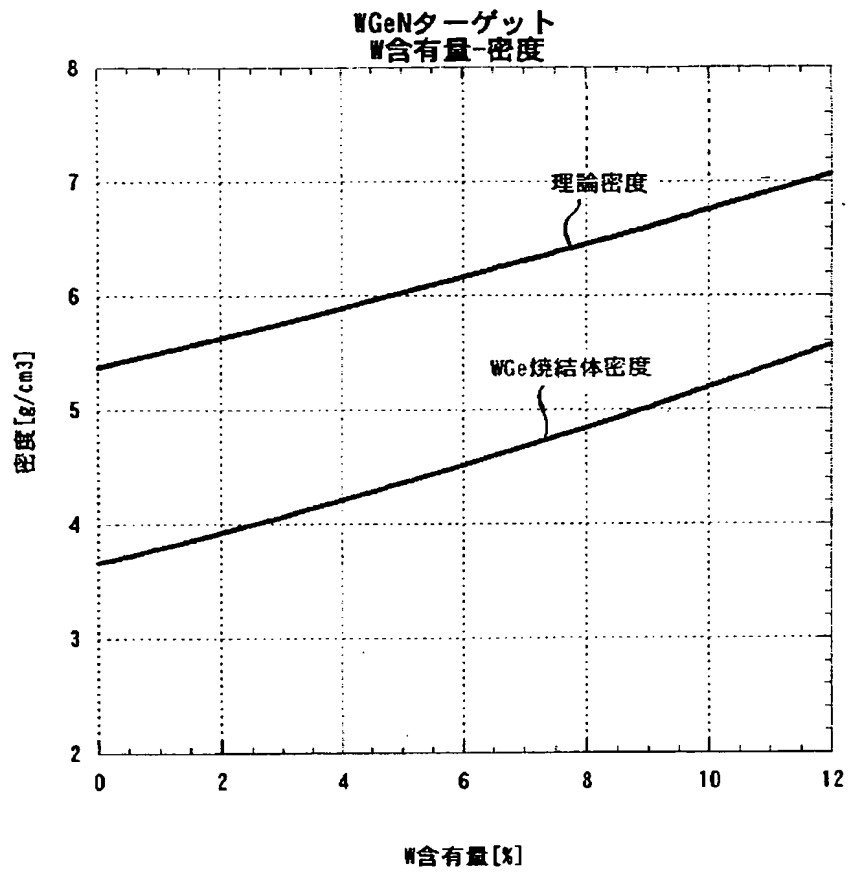




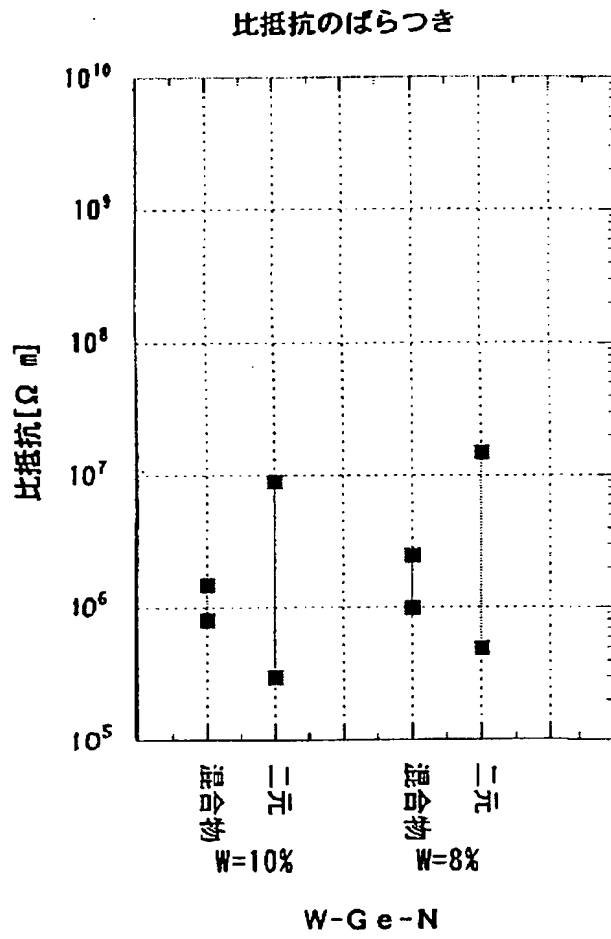
【図 7】



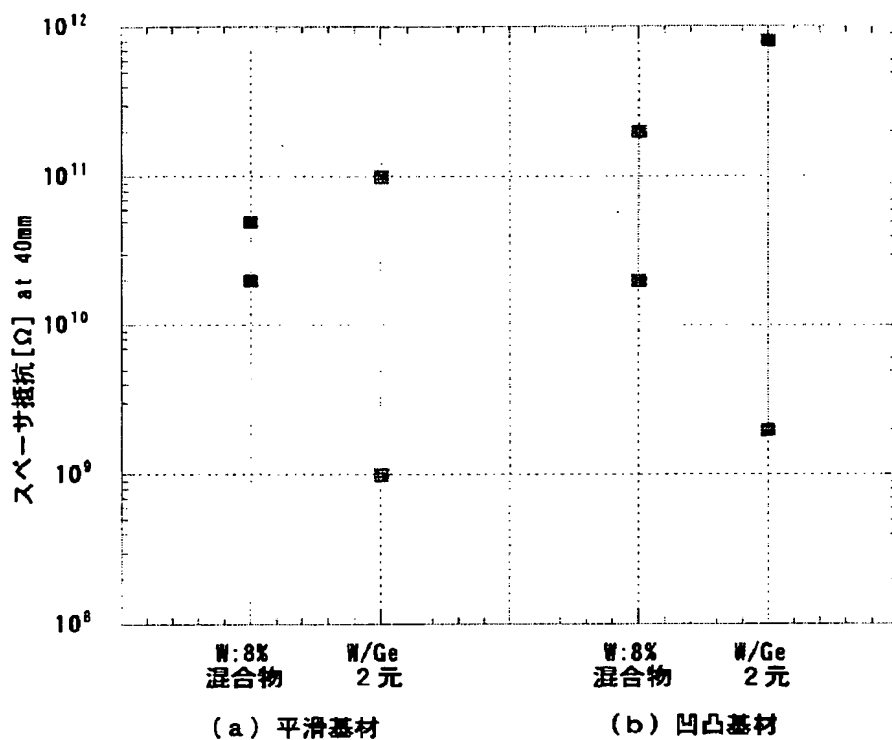
【図 8】



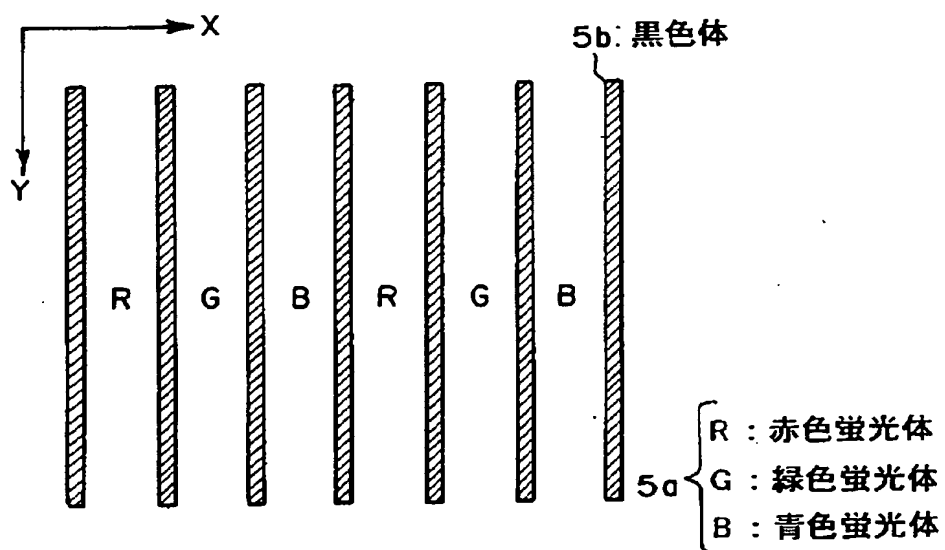
【図 9】



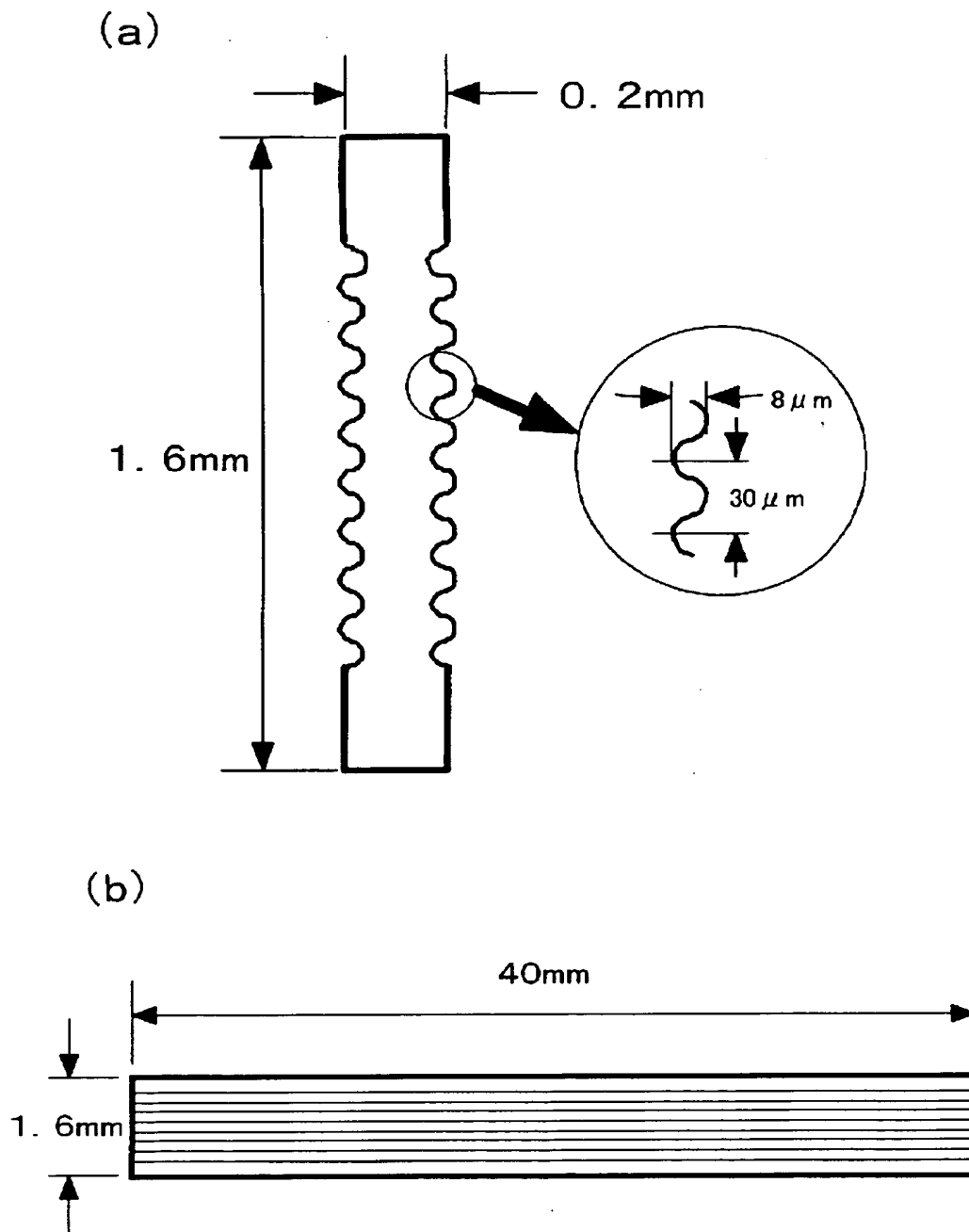
【図 10】



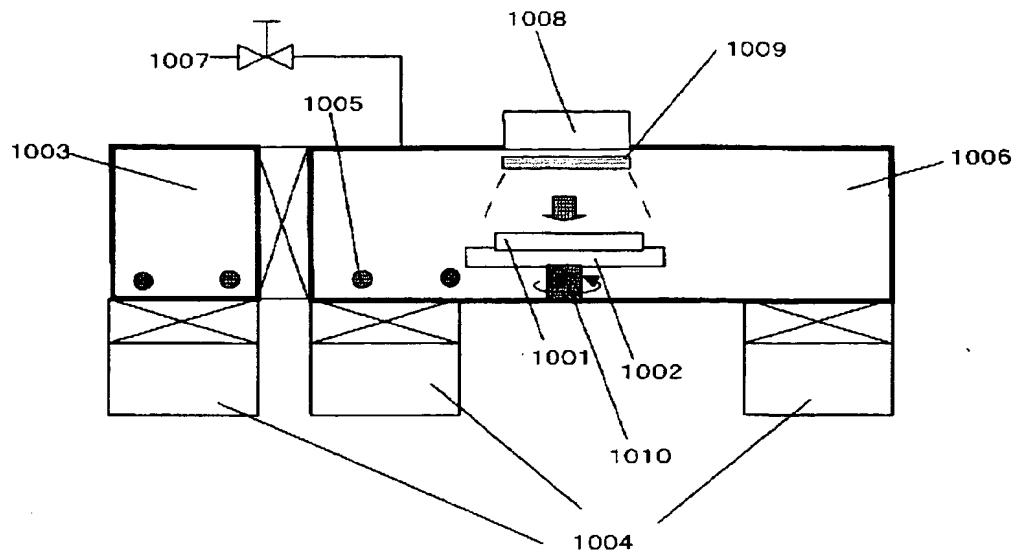
【図 11】



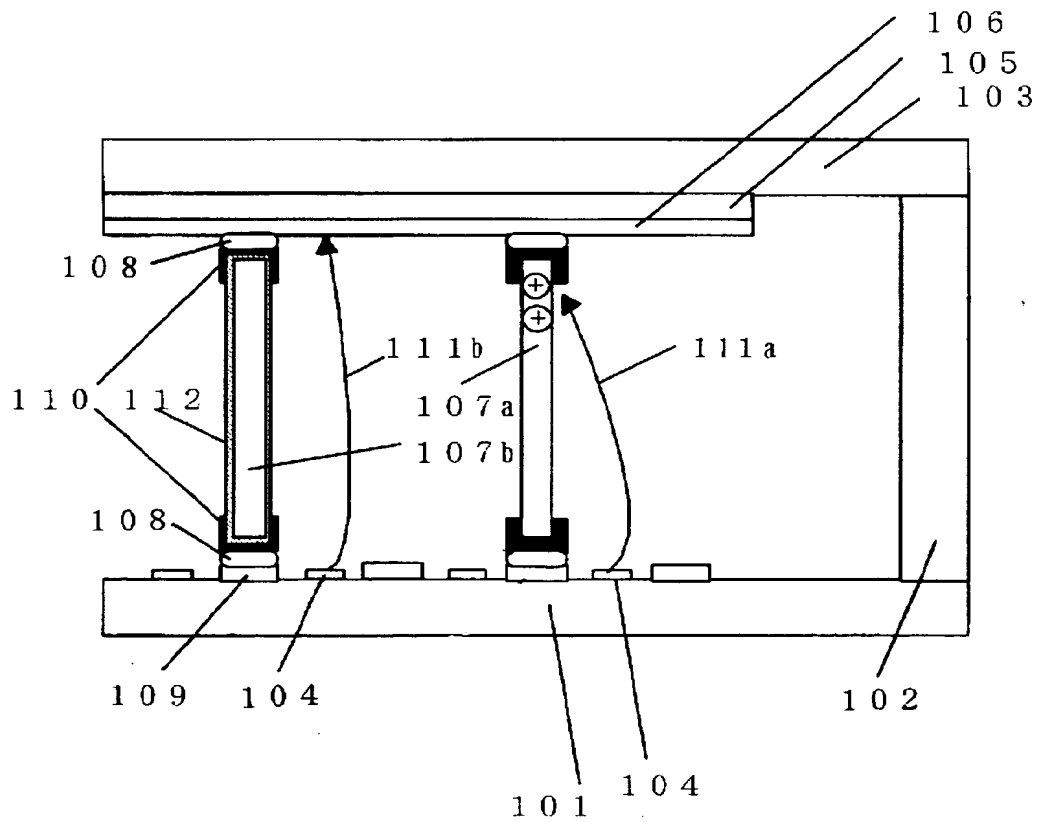
【図 12】



【図 13】



【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 再現性が高く、抵抗値の制御性にすぐれた抵抗膜を作製する。

【解決手段】 9 5 重量%以上のゲルマニウムとタングステンを含む焼結体を P V D 装置のターゲットとして用いる。好ましくは、この焼結体をスパッタリングのターゲットとして用いる。この焼結体をスパッタリングすることで基体上に抵抗膜を形成する。この抵抗膜を形成した基体を画像表示装置のスペーサとして用いる。焼結体のゲルマニウムに対するタングステンの重量比を 0 . 0 1 ~ 1 0 、焼結体のゲルマニウムとタングステンの充填率を 6 0 % 以上とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 1 3 5 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[ 変 更 理 由 ]

新 規 登 録

住 所

東 京 都 大 田 区 下 丸 子 3 丁 目 3 0 番 2 号

氏 名

キヤノン株式会社